

«УТВЕРЖДАЮ»

директор НИОХ СО РАН

д.ф.-м.н., профессор РАН

Баряинская Е.Г.



### О Т З Ы В

Ведущей организации – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) на диссертационную работу БОРОДИНОЙ Татьяны Николаевны «СТЭКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОНАМИДОВ, ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ И КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

**Актуальность.** Расположение молекул в молекулярных кристаллах определяется преимущественно межмолекулярными взаимодействиями, однако, надежное предсказание кристаллических упаковок продолжает оставаться нерешенной задачей. Наряду с разработкой теоретических подходов к ее решению, целесообразен эмпирический анализ кристаллохимических данных, направленный на установление структурных закономерностей для последующего применения их в целенаправленном синтезе кристаллических твердых форм с заранее заданной структурой и свойствами. В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН много лет ведутся структурные исследования новых гетероатомных и элементоорганических соединений современными физико-химическими методами, в том числе рентгеноструктурным анализом (РСА) и квантовой химией. Диссертационная работа Бородиной Татьяны Николаевны направлена на рентгеноструктурное и квантово-химическое исследование новых производных сульфонамидов, а также металлокомплексов и координационных полимеров, где данные производные используются в качестве лигандов. *Актуальность работы*

связана с тем, что соединения сульфонамидного ряда представляют огромную медикаментозную значимость для современной медицины, на их основе уже созданы различные препараты.

**Научная новизна** диссертационной работы Бородиной Татьяны Николаевны заключается в определении строения методом РСА 10 новых производных сульфонамидов, трех координационных полимеров и двух металлокомплексов на их основе. Были исследованы слабые внутри- и межмолекулярные  $\pi$ -стэкинг взаимодействия в новых представителях арилсульфониламинозамещенных производных имидазо[2,1-b]тиазола, тиазоло[3,2-a]бензимидазола, имидазо[1,2-a]пиридина, а также металлокомплексах и координационных полимерах на их основе. Проведена большая кропотливая работа с использованием всех современных методов и программ (РСА, DFT, топологический анализ DORI, метод Р. Бейдера «Атомы в молекулах») для выявления основных внутри- и межмолекулярных взаимодействий в молекулярных и супрамолекулярных структурах. Так на основе рассчитанных значений плотности потенциальной энергии  $V$ , оценена энергия  $\pi$ - и  $t$ -стэкинга в замещенных сульфонидах.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав (литературного обзора, обсуждение результатов исследований, экспериментальной части), выводов, приложения и списка цитируемой литературы, содержащего 142 наименования. Работа изложена на 171 страницах.

Во **введении** описывается актуальность выбранного направления, отмечаются работы предыдущих исследований, формулируются цели и задачи диссертационной работы, показывается научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

**Первая глава** представляет собой довольно обширный литературный обзор. Бородина Татьяна Николаевна подробно изучила все предыдущие исследования невалентных внутри- и межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий, в том числе квантово-химические расчеты невалентных  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий. Изучены и установлены структурные особенности всех сульфонамидов, РСА которых был сделан ранее. Особое внимание Татьяной Николаевной было уделено внутри- и межмолекулярным  $\pi$ -стэкинг-взаимодействиям.

Во **второй главе** представлены результаты по изучению внутри- и межмолекулярных  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий в соединениях, структуры которых Татьяна Николаевна исследовала методом РСА. Данная глава разбита на 3 основные части. Первая часть посвящена изучению 10 новым производным сульфонамидов, вторая часть – двум металлокомплексам и третья часть – трем координационным полимерам. Вначале каждой части идет анализ молекулярной структуры, затем QТАИМ-анализ топологических данных для них и в конце каждой части анализируются кристаллические структуры, выявляются структурообразующие межмолекулярные взаимодействия, а также общие тенденции упаковок.

**В третьей главе** представлены методики получения соединений, результаты ЯМР и ИК спектров, результаты рентгеноструктурных экспериментов и квантово-химические расчеты.

**Практическая значимость** диссертационной работы Бородиной Татьяны Николаевны заключается в том, что сделан очередной кристаллохимический шаг на пути понимания факторов, определяющих формирование кристаллической структуры сульфонамидов, на их основе в качестве лигандов металлокомплексов и координационных полимеров. Продолжение данной работы может привести к решению одной из фундаментальных задач, а именно, корреляции «структура – свойства».

**Достоверность** выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

**Диссертация написана** ясным языком, оформление диссертации замечаний не вызывает.

**Содержание диссертации** в достаточной степени отражено в публикациях автора, по теме диссертации диссертант имеет 3 статьи в ведущих отечественных и международных журналах, а также представлено 4 доклада на международных и всероссийских конференциях. **Автореферат диссертации** соответствует ее содержанию.

#### **Замечания по диссертационной работе**

1. Основные утверждения автора по наличию или отсутствию внутри- и межмолекулярных взаимодействий строятся на выявлении сокращенных, по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов, контактов, поэтому необходимо

было для каждого взаимодействия указать значение суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Также указать какой системой ван-дер-ваальсовых радиусов пользовался диссертант, т.к. на данном этапе в литературе их существует несколько: по Бонди, по Полингу, по Зефинову, по Роланду и Тейлору.

2. В целях работы на стр 5. написано *«теоретическое исследование стереоэлектронного строения с опорой на распределение электронной плотности в РСА эксперименте»*. Думаю, что это сформулировано некорректно, так как распределение электронной плотности в РСА эксперименте можно получить только при проведение прецизионных РСА экспериментов, которых в данной работе нет.

3. Во многих местах автор диссертации допускает вольное использование терминологии. Например, на стр. 22, 25, 59, 62 и т.д. *«атом серы имеет форму искаженного тетраэдра»* (во-первых, у атома серы 4 связи, во-вторых, данная терминология относится к координации металлов). На стр. 23 *«к изменению конформации фенильных фрагментов»*, на стр. 32 *«конформационных различий двух фенильных фрагментов»* (отмечу, что у фенильного фрагмента есть только одна конформация – плоская). На стр.71 *«Сульфонамидные производные ... в качестве координационных полимеров»* (правильно было бы «в качестве лигандов для координационных полимеров»).

4. На стр. 42, 43, 83 и т.д. автор диссертации приводит значение для Н... $\pi$  взаимодействий, а именно, расстояние Н...центроид более 3.0 Å: 3.193, 3.583, 3.582, 3.985 Å. Однако, считается, что взаимодействие между  $\pi$ -системой фенильного фрагмента и атомом водорода наблюдается только для расстояний Н...центроид меньше 3.0 Å (см. программу PLATON).

5. На стр. 55, 80 автор считает, что одним из структурообразующих взаимодействий, является взаимодействие, определяемое сокращенными контактами между атомами Н. Однако, до сих пор это утверждение считается спорным, до недавнего времени сокращенные контакты между атомами водорода считались вынужденными. Чтобы считать, что это структурообразующее взаимодействие, мало опираться только на геометрические характеристики.

6. На стр.83 диссертации на рисунках 2.70 и 2.72 показана связь между атомами калия ( $K^+$ ), а в таблице приведены значение длин связей K2-K2 2.884(3) Å

и К3-К3 2.844(3) Å. Но этого не может быть. Атомы  $K^+$  должны отталкиваться! К сожалению, структуры координационных полимеров еще не задепонированы (в таблицах отсутствуют номера CCDC), поэтому не удастся понять в чем здесь ошибка автора диссертации. Хотя в тексте диссертации отмечено, что К2 и К3 входят с половинным весом в ячейку. Поэтому у меня такое предположение, что на самом деле в половине элементарных ячеек есть К с одной стороны от центра симметрии, а в другой половине ячеек - с другой стороны. А все программы по визуализации видят усредненную картину и рисуют связь  $K^+ - K^+$ .

7. Для всех структур приводятся рисунки с наложением 2-х энантиомеров друг на друга. В чем смысл этих рисунков не понятно.

8. Не понятно почему автор диссертации в таблицах экспериментальных данных по РСА приводит название параметров эксперимента и уточнения на английском языке? Во-первых, у этих параметров есть названия на русском языке, во-вторых, какие требования по ГОСТ для оформления таблиц?

9. И опять к вопросу о терминологии. Если бы автор диссертации внимательно посмотрела оформление таблиц в русскоязычных журналах, например, в ЖСХ, то увидела, что «*селективные*» принято называть избранными, а «*углы между связями*» – валентными углами.

10. Следующее замечание касается таблиц длин связей, валентных и торсионных углов. Автор отмечает, что приводит только «*селективные*» (избранные), реально в таблицах приведены значения для всех длин связей и всех углов. Особенно вызывает удивление зачем приводить длины связей, а особенно, валентные и торсионные углы для фенильных циклов (например, торсионные углы там должны быть все близки к нулю)? Достаточно было указать или их среднее значение, или диапазон, или отметить, что они соответствуют литературным значениям.

**Всё вышесказанное не умоляет значимости данной работы.** В целом диссертационная работа «СТЭКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОАМИДОВ, ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ И КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, оставляет положительное впечатление,

выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой и удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24.09.2013 №842, а её автор, **Бородина Татьяна Николаевна**, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям **02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.**

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на семинаре Центра спектральных исследований НИОХ СО РАН "10" апреля 2020 г.

**Багрянская Ирина Юрьевна**

доктор химических наук

ведущий научный сотрудник,

руководитель группы рентгеноструктурного анализа

Центра спектральных исследований

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

“ 30 ” апреля 2020 г.

Багрянская И.Ю.

Подпись д.х.н, в.н.с., руководителя группы И.Ю. Багрянской

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

“ 30 ” апреля 2020 г.



Бредихин Р.А.

630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 9

Тел.: (383) 330-88-50, факс: (383) 330-97-52

E-mail: [benzol@nioch.nsc.ru](mailto:benzol@nioch.nsc.ru) <http://www.nioch.nsc.ru>